

Д. С. Мальцев, В. А. Волкович, Л. Ф. Ямщиков, А. В. Чукин

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УРАНА В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Ga-Sn

Исследованы термодинамические свойства урана в жидкометаллических системах U-Ga, U-Sn и U-Ga-Sn. Активность урана в сплавах с оловом, галлием и в эвтектическом сплаве галлий-олово определена в температурном интервале 573...1073 К. Растворимость урана в Ga-Sn_{эвт} и в чистом Sn измерена в температурном интервале 298...1073 К. Также были рассчитаны коэффициенты активности, парциальные и избыточные термодинамические функции урана в сплавах с Ga, Sn и Ga-Sn_{эвт}.

Ключевые слова: уран, галлий, олово, эвтектический сплав галлий-олово, активность, коэффициенты активности, растворимость, термодинамика.

Thermodynamic properties of uranium were studied in U-Ga, U-Sn and U-Ga-Sn systems. Activity and activity coefficients of uranium were determined in alloys with tin and gallium-tin eutectic (13,5 wt. % Sn) between 573 and 1073 K. Solubility of uranium in Ga-Sn eutectic and in pure Sn was measured between 298 and 1073 K. Activity coefficients, partial and excess thermodynamic functions of uranium in alloys with Ga, Sn and Ga-Sn eutectic were calculated

Keywords: uranium, gallium, tin, gallium-tin eutectic, activity, activity coefficient, solubility, thermodynamics.

Низкоплавкие металлы имеют множество возможных областей применения, в том числе и в пирохимической технологии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), где жидкие металлы могут быть использованы для разделения делящихся материалов (урана и трансурановых элементов) и продуктов деления. Процесс разделения в таком случае протекает в системе «жидкая соль — жидкий металл» и эффективность процесса определяется термодинамическими свойствами разделяемых компонентов в солевой и металлической фазе [1]. Однако пирохимическая переработка ОЯТ является, по определению, высокотемпературным процессом. Понижение рабочей температуры может быть достигнуто за счет применения электролитов, основанных на низкоплавких эвтектических солевых смесях или ионных жидкостях, и многокомпонентных низкоплавких металлических сплавов. Однако к настоящему времени изучены лишь двойные системы актинидов с некоторыми легкоплавкими металлами, информация о тройных системах и системах более высокого порядка в литературе ограничена и соответствующие тройные фазовые диаграммы отсутствуют.

Галлий-оловянный эвтектический сплав является одним из наиболее легкоплавких в ряду галлийсодержащих двойных сплавов ($T_{пл} = 293,5$ К). Широкий температурный интервал жидкого состояния делает сплав Ga-Sn привлекательным

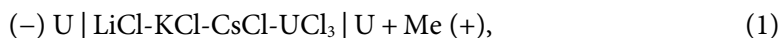
для применения с технологической точки зрения. В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению бинарных систем Ga-U и Sn-U, однако данные по фазовой диаграмме и термодинамике тройной системы Ga-Sn-U отсутствуют.

Целью данной работы явилось исследование поведения и определение термодинамических свойств урана в сплавах на основе Ga-Sn. В зависимости от температуры уран в твердом состоянии может быть представлен в виде одной из трех кристаллических модификаций (α , β и γ). В данной работе в качестве стандартного состояния приняты γ -уран (γ -U) и переохлажденный жидкий уран (l-U).

Экспериментальная часть

Активность урана в сплавах на основе Ga-Sn и Sn была определена методом электродвижущих сил (э. д. с.). Методом осаждения интерметаллических соединений (ИМС) определяли растворимость урана по его концентрации в сплаве, равновесном с твердыми интерметаллидами, при заданной температуре. Коэффициенты активности в исследованных системах были рассчитаны по разности активности и растворимости урана при выбранной температуре.

С целью определения активности проводили измерения э. д. с. следующей гальванической ячейки в температурном интервале 573...1073 K:



где Me — легкоплавкий металл (Sn или Ga-Sn_{эвт}). Основная методика проведения экспериментов и конструкция экспериментальной ячейки описана ранее [2]. Низкоплавкая тройная эвтектическая смесь LiCl-KCl-CsCl (57,5 мол. % LiCl и 16,5 мол. % KCl, $T_{\text{пл}} = 536 \text{ K}$) была использована в качестве соли растворителя. Солевую смесь, содержащую хлорид U(III) (около 3...5 мас. % урана), готовили растворением требуемого количества безводного UCl_3 в расплаве LiCl-KCl-CsCl_{эвт}. Галлий-оловянный сплав эвтектического состава (13,5 мас. % Sn [3]) готовили сплавлением индивидуальных металлов (Ga чистотой 99,9999 % и Sn — 99,9995 %) в атмосфере аргона в инертном боксе MBraun Unilab 1200/780. Сплавы, содержащие уран, получали добавлением навесок металлического урана в выбранный сплав (Ga, Sn или Ga-Sn_{эвт}).

Растворимость урана в сплаве Ga-Sn_{эвт} была измерена в интервале температур 296...1073 K методом осаждения интерметаллических соединений из насыщенных сплавов.

Экспериментальная ячейка схематически представлена на рис. 1.

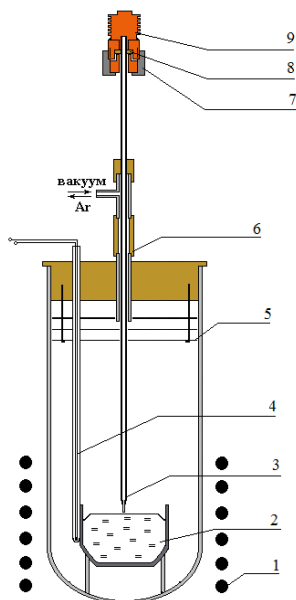


Рис. 1. Экспериментальная ячейка для измерения растворимости урана в жидкометаллических сплавах:

- 1 — печь сопротивления, 2 — тигель со сплавом на кварцевой подставке, 3 — капилляр-пробоотборник, 4 — термодатчик, 5 — теплоотражающие экраны, 6 — шлюз из вакуумной резины, 7 — накидная гайка, 8 — уплотнительное кольцо, 9 — сильфон

Эксперименты проводили в атмосфере высокочистого аргона (99,998 %). Тигель из оксида бериллия с урансодержащим сплавом (около 70 г) помещали на дно ячейки. Собранную и закрытую ячейку помещали в вертикальную печь, вакуумировали и заполняли аргоном. Для дополнительной очистки атмосферы в ходе эксперимента был организован медленный проток аргона через ячейку. Ячейку нагревали до требуемой температуры. В серии предварительных экспериментов было найдено, что концентрация урана в сплаве становится практически постоянной через 3...6 часов выдержки в зависимости от температуры (773...1073 К). В последующих экспериментах по определению растворимости урана время выдержки для осаждения ИМС было выбрано 8 часов (при низких температурах время выдержки доходило до 64 часов). По истечении выбранного времени, из верхней части жидкометаллической фазы отбирали небольшое количество сплава на анализ. Далее температуру печи понижали на 40...50 градусов, проводили выдержку и вновь производили отбор пробы. Образцы сплава взвешивали, количественно растворяли в смеси азотной и соляной кислот, концентрацию урана в полученных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Результаты и их обсуждение

Растворимость урана в эвтектическом сплаве Ga-Sn

Результаты, полученные в данной работе, представлены на рис. 2. Температурная зависимость растворимости урана в сплаве Ga-Sn имеет изгиб при температуре 476 К и во всем исследуемом температурном интервале описывается двумя уравнениями (2) и (3):

$$\lg X_{U(13,5 \text{ мас. \% Ga-Sn})} = 2,79 - 1,46 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,66), (293 - 476 \text{ K}); \quad (2)$$

$$\lg X_{U(13,5 \text{ мас. \% Ga-Sn})} = -0,02 - 2,77 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,37), (476 - 1076 \text{ K}). \quad (3)$$

Аналогичным образом в таком же интервале температур была определена растворимость урана в галлии, описываемая уравнениями (4) и (5):

$$\lg X_{U(\text{Ga})} = -2,51 - 1,22 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,34), (296,5 - 600 \text{ K}); \quad (4)$$

$$\lg X_{U(\text{Ga})} = 0,41 - 2,95 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18), (600 - 1073 \text{ K}). \quad (5)$$

Полученные данные хорошо согласуются с литературными, полученными для более узких интервалов температур [5, 8]. Растворимость урана в олове в данной работе не определяли, имеющиеся данные представлены на рис. 2.

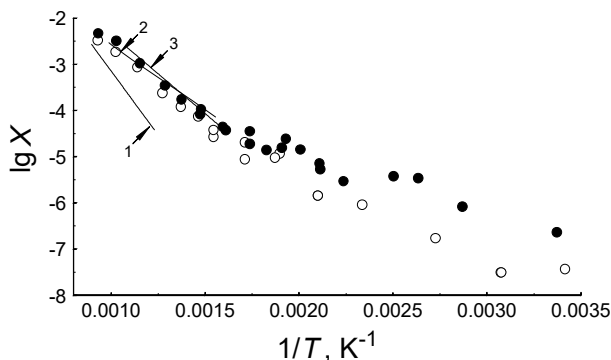


Рис. 2. Растворимость урана, полученная в данной работе в эвтектическом сплаве Ga-Sn (○), Ga (●).

Литературные данные: 1 — U-Sn [4], 2-3 — U-Ga [5, 8]

В исследованном температурном интервале растворимость урана в Ga-Sn и чистом галлии выше 520 К практически совпадает. С понижением температуры растворимость урана в Ga-Sn становится заметно ниже, чем в чистом галлии.

Активность урана в эвтектическом сплаве Ga-Sn

Активность урана в системе Ga-Sn была получена методом э. д. с. Активность урана в чистом галлии была получена нами ранее [2]. В настоящей работе была определена активность урана в чистом Sn и в эвтектическом сплаве Ga-Sn.

Экспериментальная зависимость э. д. с. электрохимической ячейки (1) представлена на рис. 3.

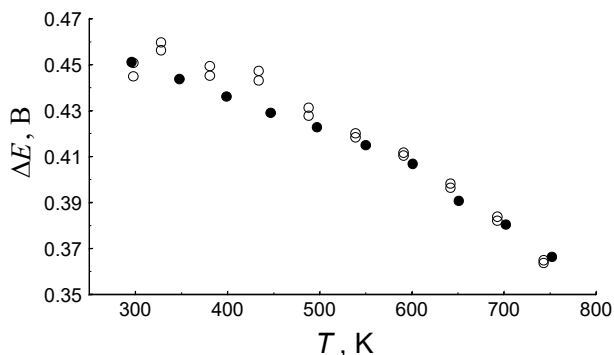


Рис. 3. Экспериментальная зависимость э. д. с. от температуры в сплавах U-Ga-Sn (○) и U-Sn (●), насыщенных по урану. Электрод сравнения — металлический уран. Концентрация урана в металлической фазе 0,1...10 мол. %

Температурные зависимости активности γ -U и переохлажденного жидкого урана в интервале 571...1016 K для сплава Ga-Sn и в интервале 569...1025 K для Sn-U описываются следующими уравнениями:

$$\lg a_{\gamma\text{-U}(13,5 \text{ мас.\% Ga-Sn})} = 3,17 - 8,91 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18); \quad (6)$$

$$\lg a_{1\text{-U}(13,5 \text{ мас.\% Ga-Sn})} = 3,51 - 9,39 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18); \quad (7)$$

$$\lg a_{\gamma\text{-U(Sn)}} = 3,11 - 8,79 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18); \quad (8)$$

$$\lg a_{1\text{-U(Sn)}} = 3,45 - 9,27 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18). \quad (9)$$

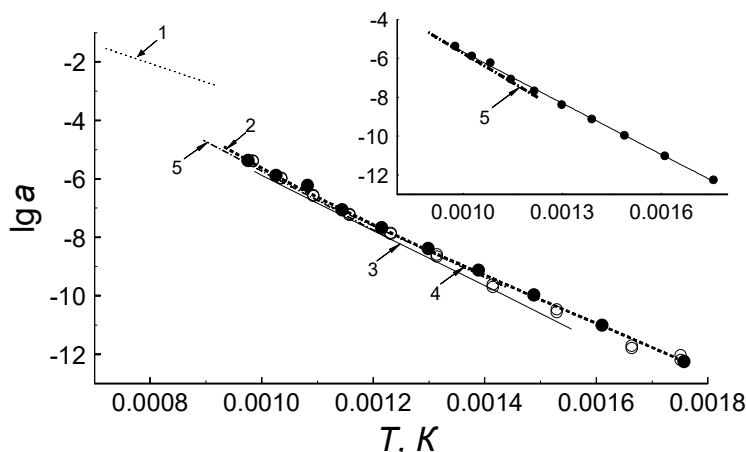


Рис. 4. Активность γ -U в сплавах Ga, Sn, Ga-Sn. Символы — результаты данной работы, полученные в сплавах Ga-Sn (○), Sn (●). Прерывистые линии — литературные данные: 1-4 — U-Ga [5-7, 2], 5 — U-Sn [4]

Полученные результаты представлены на рис. 4, где также приведены данные по растворимости урана в олове и галлии, имеющиеся в литературе. Активность урана в олове ранее была определена только в интервале 813...1117 К также с использованием метода э. д. с. [4]. В настоящей работе активность урана в олове определена в более широком интервале 573...1073 К, полученные результаты хорошо согласуются с литературными. Как видно из рис. 4, активность урана в Ga, Sn и Ga-Sn практически идентична.

Рентгенофазовый анализ ИМС показал, что при комнатной температуре в сплавах Ga-U и Sn-U образуются кубические фазы UGa_3 и USn_3 , соответственно. Параметр кристаллической решетки составляет $4,251 \pm 0,002 \text{ \AA}$ для UGa_3 и $4,607 \pm 0,005 \text{ \AA}$ для USn_3 . Было обнаружено, что в сплавах U-Ga-Sn образуется кристаллическая фаза изоструктурная с UGa_3 , с параметром кристаллической решетки $4,269 \pm 0,004 \text{ \AA}$. UGa_3 и USn_3 изоструктурны (тип $AuCu_3$, пространственная группа $Pm\bar{3}m$) и увеличение параметра кристаллической решетки указывает на то, что в сплаве U-Ga-Sn, по-видимому, образуется твердый раствор $U(Ga,Sn)_3$.

Коэффициенты активности урана в эвтектическом сплаве Ga-Sn

Коэффициенты активности урана в эвтектическом сплаве Ga-Sn были определены по разности температурных зависимостей растворимости и активности урана. Определение растворимости урана в чистом олове в настоящей работе не производили, в качестве температурной зависимости растворимости урана в олове было взято уравнение, опубликованное в работе Кадочникова и др. [4].

Полученные температурные зависимости коэффициентов активности гамма-урана и переохлажденного жидкого урана в температурном интервале 573...1073 К для Ga-Sn, 571...1072 К для Ga и 569...1025 К для Sn описываются следующими уравнениями:

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga-Sn)} = 0,07 - 1,43 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18); \quad (10)$$

$$\lg \gamma_{l-U(Ga-Sn)} = 3,39 - 6,59 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,18); \quad (11)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Ga)} = 2,42 - 5,32 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,42); \quad (12)$$

$$\lg \gamma_{l-U(Ga)} = 2,77 - 5,81 \cdot 10^3 T^{-1} (\pm 0,31); \quad (13)$$

$$\lg \gamma_{\gamma-U(Sn)} = 2,62 - 6,13 \cdot 10^3 T^{-1} + 1,00 \cdot 10^6 T^{-2} (\pm 0,21); \quad (14)$$

$$\lg \gamma_{l-U(Sn)} = 2,96 - 6,61 \cdot 10^3 T^{-1} + 1,00 \cdot 10^6 T^{-2} (\pm 0,21). \quad (15)$$

Коэффициенты активности урана в Ga-Sn, определенные в данной работе, очень близки к коэффициентам активности урана в сплавах U-Ga и U-Sn. Различие в коэффициентах активности урана в галлийсодержащих системах (Ga или Ga-Sn) и в олове возрастает с понижением температуры, рис. 5.

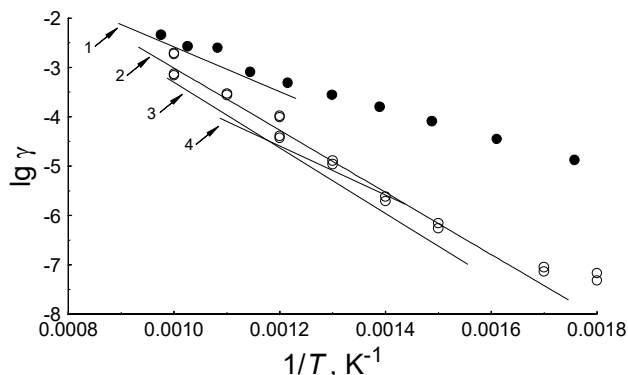


Рис. 5. Коэффициенты активности урана, по результатам данной работы: Ga-Sn (○), Sn (●). Литература: 1 — U-Sn [4], 2-4 — U-Ga [5, 6, 2]

Заключение

Впервые определены термодинамические свойства урана (активность, коэффициенты активности, парциальные и избыточные термодинамические функции) в низкотемпературном эвтектическом сплаве Ga-Sn. Активность урана в сплавах на основе Ga-Sn, Ga и Sn близка, однако коэффициенты активности в жидком Ga и сплаве Ga-Sn_{эвт} значительно ниже, чем в Sn, особенно при низких температурах. Растворимость урана в сплаве Ga-Sn_{эвт} определена по результатам прямых физических измерений. В диапазоне 1073...524 К, растворимость урана в Ga-Sn близка к растворимости в чистом галлии, но при более низких температурах растворимость урана в Ga-Sn становится меньше чем в чистом галлии.

Благодарность

Данная работа была частично поддержана Министерством образования и науки РФ, проект № Н976.42Г.041/14 и РФФИ, грант № 14-03-31329. Авторы также благодарят Уральский федеральный университет за финансовую поддержку молодым ученым в рамках реализации программы развития УрФУ.

Литература

1. Лебедев В. А. Селективность жидкометаллических электродов в расплавленных галлидах // *Металлургия*. Челябинск, 1993.
2. Volkovich V. A., Maltsev D. S., Yamshchikov L. F., Melchakov S. Yu., Shchetinskiy A. V., Osipenko A. G., Kormilitsyn M. V. Thermodynamic Properties of Uranium in Ga-In Based Alloys // *J. Nucl. Mat.* 2013. № 438. P. 94–98.
3. Treick D. A., Carter J. H., Snow A. I., Baldwin R. R., Wilson A. S. // *U.S. Atomic Energy Comm.* 1945. M-3107.
4. Кадочников В. А., Лебедев В. А., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Термодинамические свойства насыщенных по олову сплавов U-Sn // *Изв. Акад. Наук СССР. Мет.*, 1976. № 4. С. 67–69.
5. Johnson I., Feder H. M. *Thermodynamics of Nuclear Materials*. Vienna: IAEA, 1962. P. 319–331.

6. Лебедев В. А., Серегин В. М., Поярков А. М., Ничков И. Ф., Распопин С. П. Термодинамические свойства жидких сплавов в системе U-Ga // Ж. Физ. Хим. 1973. № 47. С. 712–714.
7. Alcock C. B., Cornish J. B., Grievenson P. Thermodynamics. Vienna: IAEA, 1966. Vol. 1. P. 211–230.
8. Johnson J. R., Chasanov M. G. Uranium Solubility in Liquid Ga, In, Tl and Pb. Trans. ASM. Vol. 56. 1963. P. 272–277.
9. Лебедев В. А. Термодинамические свойства жидких сплавов актинидов и лантанидов // Атомная энергия, 1976. № 41. С. 33–34.
10. Johnson I. Thermodynamics of Plutonium, Thorium and Uranium Metallic Systems, Nuclear Metallurgy // Symposium on Compounds of Interest in Nuclear Reactor Technology. New York: AIME, 1964. Vol. X. P. 171–192.